(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2003 年1 月9 日 (09.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 03/002771 A1

(51) 国際特許分類7:

C21C 7/00, 7/06

(21) 国際出願番号:

PCT/JP02/06598

(22) 国際出願日:

15.4

4

2002 年6 月28 日 (28.06.2002)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2001-196724 2001年6月28日(28.06.2001) JP 特願2002-14451 2002年1月23日(23.01.2002) JP 特願2002-74561 2002年3月18日(18.03.2002) JP 特願2002-153302 2002年5月28日(28.05.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8071 東京都 千代田区大手町 二丁目 6番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 笹井 勝浩 (SA-SAI,Katsuhiro) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県 富津市 新富 2 0-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内 Chiba (JP). 大橋渡 (OHASHI,Wataru) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県 富津市 新富 2 0-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内 Chiba (JP). 松宮 徹 (MATSUMIYA,Tooru) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県 富津市 新富 2 0-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内 Chiba (JP). 木村 欣晃 (KIMURA,Yoshiaki) [JP/JP]; 〒299-1193 千葉県 君津市 君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 中島 潤二 (NAKASHIMA,Junji) [JP/JP]; 〒299-1193 千葉県 君津市 君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 石田 敬 , 外(ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号虎ノ門37森 ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AU, BR, CN, IN, JP, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: LOW CARBON STEEL SHEET, LOW CARBON STEEL CAST PIECE AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 低炭素鋼板、低炭素鋼鋳片およびその製造方法

(57) Abstract: A method for casting a molten steel which comprises decarbonizing a raw molten steel to a carbon content of 0.01 mass % or less, subjecting the resultant molten steel to a pre-deoxidation treatment by the addition of Al, to thereby prepare a molten steel having a dissolved oxygen content of 0.01 to 0.04 mass %, and then adding Ti and at least one of La and Ce; and a low carbon steel sheet and a low carbon steel cast piece produced from a molten steel produced by the method. In the steel sheet and cast piece, inclusions are prevented from coagulating and are dispersed in the form of fine particles, which results in preventing the occurrence of flaws on the surface thereof.

(57) 要約:

本発明は、溶鋼中介在物の凝集合体を防止し、鋼板や、鋼鋳片中に介在物を微細分散させることにより、確実に表面疵を防止できる低炭素薄鋼板、低炭素鋼鋳片とその製造方法を提供するもので、溶鋼の炭素濃度を0.01質量%以下まで脱炭した後、該溶鋼にA1を添加して予備脱酸処理を行い、溶鋼中の溶存酸素濃度を0.01質量%以上0.04質量%以下とし、次いでTiと、少なくともLa、Ceを添加した溶鋼を鋳造する方法およびそれにより得られる鋼板および鋳片である。

WO 03/002771 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

N

— 国際調査報告書

明 細 書

低炭素鋼板、低炭素鋼鋳片およびその製造方法

技術分野

本発明は、加工性、成形性に優れ、表面疵も発生し難い低炭素薄鋼板、低炭素鋼鋳片およびその製造方法に関するものである。

なお、本発明における低炭素とは、炭素濃度の上限は特に規定するものではなく、他の鋼種と比較して相対的に炭素濃度が低いという意味である。なお、特に、薄板用鋼板は、自動車用外板等の加工が厳しい用途に用いられるため、加工性を付加する必要から、C濃度を0.05質量%以下、好ましくは0.01質量%以下にするのが良い。C濃度の下限値は特に規定するものではない。

背景技術

転炉や真空処理容器で精錬された溶鋼中には、多量の溶存酸素が含まれており、この過剰酸素は酸素との親和力が強い強脱酸元素であるA1により脱酸されるのが一般的である。しかし、A1は脱酸によりA12O3介在物を生成し、これが凝集合体して数100μm以上の粗大なアルミナクラスターとなる。このアルミナクラスターは鋼板製造時に表面疵発生の原因となり、薄鋼板の品質を大きく劣化させる。特に、炭素濃度が低く、精錬後の溶存酸素濃度が高い薄鋼板用素材である低炭素溶鋼では、アルミナクラスターの量が非常に多く、表面疵の発生率が極めて高く、A12O3介在物の低減対策は大きな課題となっている。

これに対して、従来は、特開平5-104219号公報に記載の 介在物吸着用フラックスを溶鋼表面に添加してAl₂O₃介在物を除

/

去する方法、或いは特開昭63-149057号公報に記載の注入流を利用してCaOフラックスを溶鋼中に添加し、これにより $A1_2O_3$ 介在物を吸着除去する方法が提案、実施されてきた。一方、 $A1_2O_3$ 介在物を除去するのではなく、生成させない方法として、特開平5-302112号公報には、溶鋼をMgで脱酸し、A1では殆ど脱酸しない薄鋼板用溶鋼の溶製方法も開示されている。

しかしながら、上述した $A1_2O_3$ 介在物を除去する方法では、低炭素溶鋼中に多量に生成した $A1_2O_3$ 介在物を表面疵が発生しない程度まで低減することは非常に難しい。また、 $A1_2O_3$ 介在物を全く生成しないMg脱酸では、Mgの蒸気圧が高く、溶鋼への歩留まりが非常に低いため、低炭素鋼のように溶存酸素濃度が高い溶鋼をMgだけで脱酸するには多量のMgを必要とし、製造コストを考えると実用的なプロセスとは言えない。

これらの問題を鑑み、本発明は、溶鋼中の介在物の凝集合体を防止し鋼板中に介在物を微細分散させることにより、確実に表面疵を防止できる低炭素薄鋼板、低炭素鋼鋳片およびその製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

Fr5.

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、その要旨は以下のとおりである。

- (1) 低炭素鋼板において、鋼板中に直径 0.5 μ m から 3 0 μ m の微細酸化物が 1 0 0 0 個/ c m²以上、1 0 0 0 0 0 個/ c m²未 満存在していることを特徴とする低炭素鋼板。
- (2) 低炭素鋼板において、鋼板中に存在する酸化物の60質量%以上が少なくともLa、Ceを含んでいることを特徴とする低炭素鋼板。

16

(3) 低炭素鋼板において、鋼板中に存在する酸化物の60質量%以上が少なくともLa、Ceを含んだ球状または紡錘状酸化物であることを特徴とする低炭素鋼板。

- (4) 低炭素鋼板において、鋼板中に存在する酸化物の60質量%以上が少なくともLa、CeをLa₂O₃、Ce₂O₃として20質量%以上含有する酸化物であることを特徴とする低炭素鋼板。
- (5)低炭素鋼板において、鋼板中に存在する酸化物の60質量%以上が、少なくともLa、CeをLa₂O₃、Ce₂O₃として20質量%以上含有する球状または紡錘状酸化物であることを特徴とする低炭素鋼板。
- (6) 低炭素鋼板において、鋼板中に直径 0.5 μ m から 3 0 μ m の微細酸化物が 1 0 0 0 個/ c m²以上、1 0 0 0 0 0 個/ c m²未 満存在し、且つその酸化物の 6 0 質量%以上が少なくともLa、C e を含んでいることを特徴とする低炭素鋼板。
- (7) 低炭素鋼板において、鋼板中に直径 0.5μ mから 30μ mの微細酸化物が $1000個/cm^2$ 以上、 $100000個/cm^2$ 未満存在し、且つその酸化物の60質量%以上が少なくともLa、Ceを含んだ球状または紡錘状酸化物であることを特徴とする低炭素鋼板。
- (9) 低炭素鋼板において、鋼板中に直径 0.5 μ m から 3 0 μ m の微細酸化物が 1 0 0 0 個/ c m²以上、1 0 0 0 0 0 個/ c m²未満分散し、且つその酸化物の 6 0 質量%以上が少なくとも L a、 C

×č.

. 0

eをLa₂O₃、Ce₂O₃として20質量%以上含有する球状または 紡錘状酸化物であることを特徴とする低炭素鋼板。

- (10) 低炭素鋼鋳片において、鋳片の表面から20mmまでの表層内に直径 $0.5\mum$ から $30\mum$ の微細酸化物が1000個 $/cm^2$ 以上、100000個 $/cm^2$ 未満存在していることを特徴とする低炭素鋼鋳片。
- (11) 低炭素鋼鋳片において、鋳片の表面から20mmまでの表層内に存在する酸化物の60質量%以上が少なくともLa、Ceを含んでいることを特徴とする低炭素鋼鋳片。
- (12) 低炭素鋼鋳片において、鋳片の表面から20mmまでの表層内に存在する酸化物の60質量%以上が少なくともLa、Ceを含んだ球状または紡錘状酸化物であることを特徴とする低炭素鋼鋳片
- (13) 低炭素鋼鋳片において、鋳片の表面から20mmまでの表層内に存在する酸化物の60質量%以上が少なくともLa、CeをLa₂O₃、Ce₂O₃として20質量%以上含有する酸化物であることを特徴とする低炭素鋼鋳片。
- (14) 低炭素鋼鋳片において、鋳片の表面から20mmまでの表層内に存在する酸化物の60質量%以上が少なくともLa、CeをLa₂O₃、Ce₂O₃として20質量%以上含有する球状または紡錘状酸化物であることを特徴とする低炭素鋼鋳片。
- (15) 低炭素鋼鋳片において、鋳片の表面から20mmまでの表層内に直径 $0.5\mum$ から $30\mum$ の微細酸化物が1000個 $/cm^2$ 以上、100000個 $/cm^2$ 未満存在し、且つその酸化物の60質量%以上が少なくともLa、Ceを含んでいることを特徴とする低炭素鋼鋳片。
- (16) 低炭素鋼鋳片において、鋳片の表面から20mmまでの表層

内に直径 0.5 μ m から 3 0 μ m の微細酸化物が 1 0 0 0 個/ c m ²以上、100000個/ c m ²未満存在し、且つその酸化物の 6 0 質量%以上が少なくとも L a、C e を含んだ球状または紡錘状酸化物であることを特徴とする低炭素鋼鋳片。

- (17) 低炭素鋼鋳片において、鋳片の表面から20mmまでの表層内に直径 $0.5\mum$ から $30\mum$ の微細酸化物が1000個 $/cm^2$ 以上、1000000個 $/cm^2$ 未満存在し、且つその酸化物の60質量%以上が少なくともLa、CeをLa $_2O_3$ 、Ce $_2O_3$ として200質量%以上含有する酸化物であることを特徴とする低炭素鋼鋳片
- (18) 低炭素鋼鋳片において、鋳片の表面から20mmまでの表層内に直径0.5μmから30μmの微細酸化物が1000個/cm²以上、100000個/cm²未満存在し、且つその酸化物の60質量%以上が少なくともLa、CeをLa₂O₃、Ce₂O₃として20質量%以上含有する球状または紡錘状酸化物であることを特徴とする低炭素鋼鋳片。
- (19) 溶鋼の炭素濃度を 0. 01質量%以下まで脱炭した後、該溶鋼に少なくとも La、Ceを添加し、溶鋼中の溶存酸素濃度を 0. 001質量%以上、0.02質量%以下に調整した溶鋼を鋳造することを特徴とする低炭素鋼鋳片の製造方法。
- (20) 溶鋼の炭素濃度を 0. 01質量%以下まで脱炭した後、該溶鋼に Tiと、少なくとも La、Ceを添加した溶鋼を鋳造することを特徴とする低炭素鋼鋳片の製造方法。
- (21) 溶鋼の炭素濃度を 0. 01質量%以下まで脱炭した後、該溶鋼に A 1 を添加して予備脱酸処理を行い、溶鋼中の溶存酸素濃度を 0. 01質量%以上 0. 04質量%以下とし、次いでTiと、少なくとも La、Ceを添加した溶鋼を鋳造することを特徴とする低炭

素鋼鋳片の製造方法。

(22) 溶鋼の炭素濃度を0.01質量%以下まで脱炭した後、該溶鋼にA1を添加し3分以上攪拌して予備脱酸処理を行い、溶鋼中の溶存酸素濃度を0.01質量%以上0.04質量%以下とし、次いでTiを0.003質量%以上0.4質量%以下と、少なくともLa、Ceを0.001質量%以上0.03質量%以下添加した溶鋼を鋳造することを特徴とする低炭素鋼鋳片の製造方法。

- (23) 真空脱ガス装置を用いて溶鋼の炭素濃度を 0.01質量%以下まで脱炭した後、該溶鋼に少なくとも La、Ceを添加し、溶鋼中の溶存酸素濃度を 0.001質量%以上、0.02質量%以下に調整した溶鋼を鋳造することを特徴とする低炭素鋼鋳片の製造方法
- (24) 真空脱ガス装置を用いて溶鋼の炭素濃度を 0.01質量%以下まで脱炭した後、該溶鋼にTiと、少なくとも La、Ceを添加した溶鋼を鋳造することを特徴とする低炭素鋼鋳片の製造方法。
- (25) 真空脱ガス装置を用いて溶鋼の炭素濃度を 0.01質量%以下まで脱炭した後、該溶鋼に A 1 を添加して予備脱酸処理を行い、溶鋼中の溶存酸素濃度を 0.01質量%以上 0.04質量%以下とし、次いでTiと、少なくとも La、Ceを添加した溶鋼を鋳造することを特徴とする低炭素鋼鋳片の製造方法。
- (26) 真空脱ガス装置を用いて溶鋼の炭素濃度を0.01質量%以下まで脱炭した後、該溶鋼にA1を添加し3分以上攪拌して予備脱酸処理を行い、溶鋼中の溶存酸素濃度を0.01質量%以上0.04質量%以下とし、次いでTiを0.003質量%以上0.4質量%以下と、少なくともLa、Ceを0.001質量%以上0.03質量%以下添加した溶鋼を鋳造することを特徴とする低炭素鋼鋳片の製造方法。

10

(27) 溶鋼を鋳造するに際し、電磁撹拌機能を有する鋳型を用いて 鋳造することを特徴とする(19)項~(26)項のいずれか1項に記載の低炭素鋼鋳片の製造方法。

- (28) 溶鋼を鋳造するに際し、1300℃における粘性が4poise以上のモールドフラックスを用いて鋳造することを特徴とする(19) 項~(26) 項のいずれか1項に記載の低炭素鋼鋳片の製造方法。
- (29) 溶鋼を鋳造するに際し、電磁撹拌機能を有する鋳型で、1300℃における粘性が4poise以上のモールドフラックスを用いて鋳造することを特徴とする(19)項~(26)項のいずれか1項に記載の低炭素鋼鋳片の製造方法。
- (30) 溶鋼を鋳造するに際し、連続鋳造により鋳造することを特徴とする(19) 項~(26) 項のいずれか1項に記載の低炭素鋼鋳片の製造方法。
- (31) 溶鋼を鋳造するに際し、電磁撹拌機能を有する鋳型を用いて連続鋳造により鋳造することを特徴とする(19) 項~(26) 項のいずれか1項に記載の低炭素鋼鋳片の製造方法。
- (32) 溶鋼を鋳造するに際し、1300℃における粘性が4poise以上のモールドフラックスを用いて連続鋳造により鋳造することを特徴とする(19) 項~(26) 項のいずれか1項に記載の低炭素鋼鋳片の製造方法。
- (33) 溶鋼を鋳造するに際し、電磁撹拌機能を有する鋳型で、13 00℃における粘性が4poise以上のモールドフラックスを用いて連続鋳造により鋳造することを特徴とする(19) 項~(26) 項のいずれか1項に記載の低炭素鋼鋳片の製造方法。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を詳細に説明する。

転炉や真空処理容器で脱炭処理された溶鋼中には、多量の溶存酸素が含まれており、この溶存酸素は通常 A 1 の添加により殆ど脱酸される((1)式の反応)ため、多量の A 1 2 O 3 介在物を生成する

 $2 A 1 + 3 O = A 1_2 O_3$ (1)

これらの介在物は脱酸直後からお互いに凝集合体し、数100μm 以上の粗大なアルミナクラスターとなり、鋼板製造時に表面欠陥の 原因となる。

そこで、アルミナクラスターを生成させないために、脱炭処理後の溶存酸素をA1以外の脱酸材で脱酸することに着目した。

本願発明方法として、転炉や電気炉等の製鋼炉で精錬して、或い はさらに真空脱ガス処理等を行って、炭素濃度を0.01質量%以 下とした溶鋼に少なくともCe、Laを添加して、溶存酸素濃度を 0.001~0.02質量%になるように調整した溶鋼を鋳造する 方法を考案した。ここで上記の少なくともLa、Ceを添加すると は、Laを添加する、Ceを添加する、LaとCeの両方を添加す るのいずれかということを意味している。以降も同様の意味で用い ている。この方法の基本思想は、鋳造時にCと反応してCOガスを 発生させない程度の溶存酸素を残し、この溶存酸素により溶鋼と介 在物の界面エネルギーを制御することにより、介在物同士の凝集合 体を抑制し、微細なLa2O3介在物、Ce2O3介在物およびLa2 O3-Ce2O3複合介在物を溶鋼中に分散させることにある。溶存 酸素を残すように少なくともLa、Ceを添加すれば、溶存酸素量 に相当する分だけ介在物の生成量を低減することができる。さらに 、本発明者らは、溶鋼中に少なくともLa、Ceを添加後の溶存酸 素濃度を変化させて、溶鋼中介在物の凝集挙動を実験的に評価した

ところ、少なくともLa、Ceで溶存酸素を殆ど脱酸した状態でもLa $_2$ О $_3$ 介在物、Ce $_2$ О $_3$ 介在物およびLa $_2$ О $_3$ -Ce $_2$ О $_3$ 複合介在物はアルミナ系介在物に比べて凝集合体が起こり難いこと、さらに溶存酸素濃度を0.001質量%以上にすると溶存酸素濃度の増加と共に、La $_2$ О $_3$ 介在物、Ce $_2$ О $_3$ 介在物およびLa $_2$ О $_3$ -Сe $_2$ О $_3$ 複合介在物がさらに微細化することを見いだした。この理由は、アルミナ系介在物からLa $_2$ О $_3$ 介在物、Ce $_2$ О $_3$ 介在物およびLa $_2$ О $_3$ 个在物がらLa $_2$ О $_3$ 介在物、Се $_2$ О $_3$ 介在物およびLa $_2$ О $_3$ 一Се $_2$ О $_3$ 複合介在物に組成を変化させること、さらに溶鋼中の溶存酸素濃度を高くすることの両効果により、介在物と溶鋼間の界面エネルギーが大きく低下し、介在物同士の凝集合体が抑制されたためである。

脱炭処理後に多量の溶存酸素を含む溶鋼を脱酸せずにそのまま鋳造すると、凝固時にCO気泡が発生し、鋳造性が大きく低下する。このため、従来はA1等の脱酸材を脱炭処理後の溶鋼中に添加し、溶存酸素が殆ど残らない程度まで溶鋼を脱酸していた。しかし、加工性が求められる薄板用鋼板ではC濃度が低いため、或程度の溶存酸素が残っていても、鋳造時に(2)式で示されるCO気泡発生の反応は起こり難い。

$$C + O = C O \tag{2}$$

CO気泡が発生しない限界溶存酸素濃度は、C濃度がO.04質量%でO.006質量%程度、C濃度がO.01質量%でO.01質量%でO.01質量%程度となり、さらにC濃度の低い極低炭素鋼ではO.015質量%程度まで溶存酸素を残してもCO気泡は発生しない。最近では、連続鋳造機に鋳型内電磁攪拌装置が装備されるようになっており、凝固時に溶鋼を攪拌すれば、より高い溶存酸素、例えばO.02質量%程度まで残してもCO気泡は鋳片に捕捉されない。このため、C濃度がO.01質量%以下の薄鋼板用の溶鋼では、O.02質

量%程度まで溶存酸素を残して鋳造することができ、反対に溶存酸素濃度が 0.02質量%を超えると薄鋼板用の溶鋼でもCO気泡が発生してしまう。

また、溶存酸素濃度が低くなると溶鋼と介在物の界面エネルギーを大きく低下させることができず、 La_2O_3 介在物、 Ce_2O_3 介在物および $La_2O_3-Ce_2O_3$ 複合介在物であっても介在物同士の凝集合体が徐々に進み、介在物が一部粗大化する。実験的な検討では、介在物の粗大化を防止するには、O.001質量%以上の溶存酸素が必要である。

よって、炭素濃度を 0.01質量%以下とした溶鋼に少なくとも Ce、Laを添加した際の溶存酸素濃度を、 0.001質量%から 0.02質量%に限定した。すなわち、少なくとも Ce、Laの添加は介在物の微細化に効果的であるが、非常に強い脱酸材であるため、溶鋼中に多量に添加すると、溶存酸素濃度が大きく低下し、本発明の介在物微細化効果が損なわれる。このため、少なくとも La、Ce は溶鋼中の溶存酸素濃度を 0.001から 0.02質量%残せる範囲内で添加する必要がある。

次に、本発明方法の別の形態として、転炉や電気炉等の製鋼炉で精錬して、或いはさらに真空脱ガス処理等して、炭素濃度を0.01質量%以下とした溶鋼にTiと、少なくともLa、Ceを添加した溶鋼を鋳造する方法を考案した。

本発明者らは、溶鋼へ添加する脱酸剤として、A1またはTiや、C1に少なくともE1は、E2にないしたものを適宜組み合わせて、E3にかの介在物の凝集挙動を実験的に評価したところ、E3にないはE3にないはE3にないはE4にないはE3にないはE4にない。E4にないはE4にない。E4にないはE4にない。

 $O_3 - \vec{C} e_2 O_3$ 複合介在物、 $TiO_n - La_2 O_3$ 複合介在物、 $TiO_n - Ce_2 O_3$ 複合介在物は凝集合体し難く、溶鋼中に微細分散することを見いだした。この理由は、 $Al_2 O_3$ 、 TiO_n および $Al_2 O_3 - La_2 O_3 - Ce_2 O_3$ 、 $Al_2 O_3 - La_2 O_3$ 、 $Al_2 O_3 - Ce_2 O_3$ 、 $TiO_n - La_2 O_3$ 、 $TiO_n - Ce_2 O_3$ では介在物と溶鋼間の界面エネルギーが大きく低下し、介在物同士の凝集合体が抑制されたためである。これらの知見を基に、溶存酸素をTiで脱酸し、さらに少なくともLa、Ce を添加することにより TiO_n 介在物を $TiO_n - La_2 O_3$ 一个Ee O_3 複合介在物、 $O_n - Ce_2 O_3$ 複合介在物、 $O_n - Ce_2 O_3$ 複合介在物に改質した。

このように、溶鋼中の酸化物を改質することで、溶鋼中の介在物を微細に分散させることはできる。従って、Tiと、少なくともLa、Ceを添加した後の溶鋼の溶存酸素濃度は特に規定するものではない。但し、Ti、CeとLaは全て脱酸材であり、溶鋼中に多量に添加すると溶存酸素濃度を大きく低下させてしまうため、溶存酸素濃度を0.001から0.02質量%の範囲になるように添加することは、溶鋼の界面エネルギーを低下させ、介在物をより凝集し難くする効果を享受できる点で、より好ましい。

さらに、本発明方法の別の形態として、転炉や電気炉等の製鋼炉で精錬して、或いはさらに真空脱ガス処理等して、炭素濃度を 0.01質量%以下とした溶鋼に A 1 を添加して予備脱酸処理を行い、溶鋼中の溶存酸素濃度を 0.01質量%以上 0.04質量%以下とし、次いで T i と、少なくとも L a、C e を添加した溶鋼を鋳造する方法を考案した。

この方法は、製造コストの面からより実用的なプロセスを考え、 脱炭処理後の溶存酸素を全部Alで脱酸するのではなく、溶存酸素

を残すようにA1 を添加して予備脱酸を行い、害にならない程度までA1 $_2$ O3 介在物量を短時間で浮上除去し、その後改めてA1 以外の元素を用いて脱酸することを考案し、品質向上と製造コスト低減を両立させるものである。

上述のように、本発明者らは、溶鋼へ添加する脱酸剤として、A lまたはTiや、これに少なくともLa、Ceを添加したものを適 宜組み合わせて、これらの介在物の凝集挙動を実験的に評価し、A l₂O₃介在物、TiO_n介在物、或いはAl₂O₃-La₂O₃-Ce₂ O₃複合介在物、A₁₂O₃-L_{a2}O₃複合介在物、A₁₂O₃-C_{e2} O₃複合介在物は比較的容易に凝集合体するのに対し、TiO_n-L a2O3-Ce2O3複合介在物、TiOn-La2O3複合介在物、T iOn-Ce2O3複合介在物は凝集合体し難く、溶鋼中に微細分散 することを明らかにした。これらの知見を基に、脱炭処理後の溶存 酸素をTiだけで脱酸するのではなく、溶存酸素の一部をまずAl で予備脱酸し、害にならない程度までAl2〇3介在物を短時間で攪 拌等により浮上除去した後、改めて残った溶存酸素をTiで脱酸し 、さらに少なくともLa、Ceを添加することにより、Al2O3介 在物を含まないTiOn-La2O3-Ce2O3複合介在物、TiOn - La₂O₃複合介在物、TiO_n-Ce₂O₃複合介在物を生成させ 、溶鋼中に介在物を微細分散させることができた。このことで、溶 鋼中介在物の凝集合体の形成を防止し、鋼板中に介在物を微細分散 させることにより、確実に表面疵を防止できる。ここで、上記記載 のA1予備脱酸後の害にならない程度のA12〇3介在物濃度は、鋼 板の表面疵を防止できれば特に規定するものではないが、通常は例 えば高々50ppm程度以下である。

LaとCeはTiに比べて非常に脱酸能が高いため、Ti添加後に生成したTiOn介在物を少量のCeもしくはLaで還元し、T

iOn-La₂O₃-Ce₂O₃複合介在物、TiOn-La₂O₃複合介在物、TiOn-Ce₂O₃複合介在物に改質することは容易である。しかし、Al予備脱酸後の溶存酸素がO. O4質量%を超えると、Ti添加後に多量のTiOn介在物が生成するため、LaもしくはCeを添加しても一部未改質のTiOn介在物が残留し、粗大なチタニアクラスターとなりやすい。一方、Al添加量を増大させ予備脱酸後の溶存酸素濃度を低下させると、多量のAl₂O₃介在物を生成するため、粗大化し易いAl₂O₃介在物をできるだけ低減する観点から、Al脱酸後の溶存酸素濃度はO. Ol質量%以上にすることが好ましい。したがって、本発明では、Al予備脱酸後の溶存酸素濃度をO. Ol質量%以上の一種類が好ましい。

また、Ti、CeとLaは全て脱酸材であり、溶鋼中に多量に添加すると溶存酸素濃度を大きく低下させてしまうため、溶存酸素濃度を0.001から0.02質量%の範囲になるように添加することは、溶鋼の界面エネルギーを低下させ、介在物をより凝集し難くする効果を享受できる点で、より好ましい。

さらに、凝集合体し易いアルミナ系介在物を生成させないように、溶鋼中にA1を残存させないことが望ましいが、微量A1であれば残存していても良い。この場合、溶鋼中に溶存酸素を0.001質量%以上残す必要があり、熱力学的な計算によれば1600℃で溶存A1濃度が0.005質量%以下であれば良い。

さらに、本発明方法の詳細な形態として、転炉や電気炉等の製鋼炉で精錬して、或いはさらに真空脱ガス処理等して、炭素濃度を0.01質量%以下とした溶鋼にAlを添加し、3分以上攪拌して予備脱酸処理を行い、溶鋼中の溶存酸素濃度を0.01質量%以上0.04質量%以下とし、次いでTiを0.003質量%以上0.4

質量%以下と、少なくともLa、Ceを0.001質量%以上0.03質量%以下添加した溶鋼を鋳造する方法を考案した。

実験的な検討では、予備脱酸におけるA1 添加後の溶存酸素濃度を0.01質量%以上とし、且のA1 添加後の攪拌時間を3分以上確保することで、殆どのA1 $_2$ 0 $_3$ 介在物を浮上除去できることを明らかにした。特に、真空脱ガス装置を用いた場合は、A1 添加後の攪拌方法として還流することが一般的である。

予備脱酸後に、少量のTiを添加して脱酸すると、TiはAl等に比べて脱酸力が弱いため、一部溶存酸素が溶鋼中に残存する。前述したように、C濃度が0.01質量%以下の薄鋼板用の溶鋼では、溶存酸素濃度が0.02質量%以下になる、溶鋼中のTi濃度は溶存酸素濃度が0.02質量%以下になるように添加する必要があり、平衡計算からTi濃度を算出すると0.003質量%以上となる。一方、Tiは脱酸力が比較的弱い方であるが、それでも溶鋼中に多量に添加すると、溶鋼中の溶存酸素濃度が大きく低下するため、その後に少なくともLa、Ceを添加しても溶鋼中の介在物をTiOn-La2O3-Ce2O3、TiOn-La2O3、TiOn-Ce2O3複合介在物に改質することが難しくなり、本発明の介在物微細化効果が損なわれる。このため、Ti濃度は数ppm程度の溶存酸素を残せるように、0.4質量%以下にする必要がある。以上から、Ti濃度は0.003質量%以上0.4質量%以下にすることが望ましい。

少なくともLa、Ceを添加することは、介在物の微細化に効果的であるが、非常に強い脱酸材であるため、耐火物やモールドフラックスと反応して、溶鋼を汚染させると共に、耐火物やモールドフラックスを劣化させる。このため、少なくともLa、Ceの添加量は、生成したTiOn介在物を改質するに必要な量以上であって、

且つし。aとCeが耐火物やモールドフラックスと反応して溶鋼を汚染させない量以下である。実験的検討では、少くともLa、Ceの溶鋼中濃度の適正範囲は、0.001質量%以上0.03質量%以下である。また、LaもしくはCeの添加は、必ずしも真空脱ガス装置内で添加する必要はなく、Ti添加後から鋳型内に流入するまでの間で添加すれば良く、例えばタンディッシュ内で添加することも可能である。さらに、LaもしくはCeの添加は純粋なLaやCeで行うことも可能であるが、ミッシュメタル等のLaとCeを含む合金で添加しても良く、合金中のLaとCeの合計濃度が30質量%以上であれば他の不純物がLaやCeと共に溶鋼中に混入しても本発明の効果を損なわれることはない。

また、上記方法を真空脱ガス装置を用いて脱炭しても良い。

さらに、Ti、CeとLaは全て脱酸材であり、溶鋼中に多量に添加すると溶存酸素濃度を大きく低下させてしまうため、溶存酸素濃度をO.001からO.02質量%の範囲になるように添加することは、溶鋼の界面エネルギーを低下させ、介在物をより凝集し難くする効果を享受できる点で、より好ましい。

本発明の溶鋼を連続鋳造する場合、鋳造時間の経過と共にLa₂ O₃、Ce₂O₃、La₂O₃-Ce₂O₃複合介在物、TiOπ-La₂ O₃複合介在物、TiOπ-La₂O₃複合介在物、TiOπ-La₂O₃-Ce₂O₃複合介在物がモールドフラックス中に吸収され、それと共にモールドフラックスの粘性が低下する可能性がある。モールドフラックスの粘性低下は、フラックス巻き込みを助長し、モールドフラックス起因の欠陥を引き起こす原因となる。このため、本発明の溶鋼を連続鋳造する場合、介在物吸収による粘性低下を考慮して、モールドフラックス粘性を予め高めに設計しておくことが有効である。実験によれば、1300℃におけるモールドフラックスの

粘性を4poise以上にしておけば、モールドフラックス起因の 欠陥は発生しなかった。

また、モールドフラックスはモールドと鋳片間の潤滑機能を有しており、その機能が損なわれない程度であれば、特に粘性の上限値を規定するものではない。

本発明は、インゴット鋳造および連続鋳造でも可能であり、連続 鋳造であれば通常の250mm厚み程度のスラブ連続鋳造に適用さ れるだけでなく、連続鋳造機の鋳型厚みがそれより薄い、例えば1 50mm以下の薄スラブ連続鋳造に対しても十分な効果が発現し、 極めて表面疵の少ない鋳片を得ることができる。

また、上記方法で得られた鋳片を、熱間圧延、冷間圧延等の通常の方法により、鋼板を製造できる。

本発明によって得られた鋳片の表面から 2 0 mmまでの表層内における介在物分散状態を評価したところ、直径 0 . 5 μmから 3 0 μmの微細酸化物が鋳片内に 1 0 0 0 個/ c m²以上 1 0 0 0 0 0 個/ c m²未満分散しており、このように介在物が微細な酸化物として分散していることで、表面疵の防止を達成できる。ここで、介在物の分散状態は、鋳片または鋼板の研磨面を 1 0 0 倍と 1 0 0 0 倍の光学顕微鏡で観察し、単位面積内の介在物粒径分布を評価した。この介在物の粒径、すなわち直径とは長径と短径を測定し、(長径×短径) 0 . 5 とした。ここで、長径、短径は通常楕円等に用いられる意味と同様である。

また、鋳片の表面から20mmまでの表層内に存在する酸化物の60質量%以上が少なくともLa、Ceを含んでいることで、先に述べたように介在物同士の凝集合体が抑制され、介在物が微細分散するという効果が得られる。

さらに、上記酸化物は通常、球状または紡錘状酸化物である。

また、鋳片の表面から20mmまでの表層内に存在する酸化物の60質量%以上が少なくともLa、CeをLa₂О₃、Ce₂О₃として20質量%以上含有する酸化物、好ましくは40質量%以上含有する酸化物、より好ましくは55質量%以上含有する酸化物で、先に述べた介在物の微細化効果が発揮される。

さらに、この酸化物は通常、球状または紡錘状酸化物である。

なお、表面から20mmまでの表層内における介在物分布に注目 したのは、この範囲の介在物が圧延後に表面に露出して、表面疵に なる可能性が高いためである。

また、上記の酸化物分散状態、組成および形状を有した鋳片を熱間圧延して得られる熱延鋼板、さらに冷間圧延して得られる冷延鋼板等の、鋳片を加工して得られた鋼板を、本発明では鋼板と定義する。

そこで、鋼板の介在物分散状態についても評価したところ、鋳片の表面から20mmまでの範囲の表層内の酸化物分散状態とほぼ同じであった。

このような酸化物分散状態、組成および形状を有する鋳片を加工して得られる鋼板では、表面欠陥が発生しなかった。以上の結果から、本発明により介在物を溶鋼中に微細分散させることができるため、鋼板製造時に介在物は表面疵発生の原因とならず、鋼板の品質は大きく向上する。

実施例

以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明について説明する。 実施例1:転炉での精錬と環流式真空脱ガス装置での処理により炭素濃度を0.003質量%とした300tの取鍋内溶鋼をCeで脱酸し、Ce濃度0.0002質量%で溶存酸素濃度を0.0014 質量%とした。この溶鋼を連続鋳造法で厚み250mm、幅180

0 m m のスラブに鋳造した。鋳造した鋳片は8500 m m 長さに切断し、1コイル単位とした。このようにして得られたスラブは、常法により熱間圧延、冷間圧延し、最終的には0.7 m m 厚みで幅1800 m m コイルの冷延鋼板とした。鋳片品質については、冷間圧延後の検査ラインで目視観察を行い、1コイル当たりに発生する表面欠陥の発生個数を評価した。その結果、表面欠陥は発生しなかった。

実施例2:転炉での精錬と環流式真空脱ガス装置での処理により炭素濃度を0.003質量%とした300tの取鍋内溶鋼をTiおよびCeで脱酸し、Ti濃度0.008質量%、Ce濃度0.0001質量%で溶存酸素濃度を0.0022質量%とした。この溶鋼を連続鋳造法で厚み250mm、幅1800mmのスラブに鋳造した。鋳造した鋳片は8500mm長さに切断し、1コイル単位とした。このようにして得られたスラブは、常法により熱間圧延、冷間圧延し、最終的には0.7mm厚みで幅1800mmコイルの冷延鋼板とした。鋳片品質については、冷間圧延後の検査ラインで目視観察を行い、1コイル当たりに発生する表面欠陥の発生個数を評価した。その結果、表面欠陥は発生しなかった。

実施例3:転炉での精錬と真空脱ガス装置での処理により炭素濃度を0.003質量%とした300tの取鍋内溶鋼に予備脱酸Alを100kg添加して3分間環流させ、溶存酸素濃度0.02質量%の溶鋼とした。さらに、この溶鋼にTiを200kg添加して1分間環流し、その後Ceを40kg、Laを40kg、または40質量%La-60質量%Ceを40kgをそれぞれ別の取鍋に添加し、Ti濃度を0.03質量%であって、Ce濃度、La濃度、またはLa濃度とCe濃度の合計をいずれも0.007質量%にした溶鋼を溶製した。この溶鋼を連続鋳造法で厚み250mm、幅180

0 m m のスラブに鋳造した。鋳造の際に使用したモールドフラック スの粘性は6poiseであった。鋳造した鋳片は8500mm長 さに切断し、1コイル単位とした。鋳片表層20mmの範囲におけ る介在物を調査したところ、Ce単独添加、La単独添加、Laー Ce複合添加のいずれの鋳片でも、直径Ο.5μmから30μmの 微細酸化物が鋳片内に11000個/cm²~13000個/cm² 分散しており、その75質量%は、La₂O₃単独、Ce₂O₃単独、 La2O3とCe2O3の合計のいずれも57質量%以上含有する球状 または紡錘状酸化物であった。このようにして得られたスラブは、 常法により熱間圧延、冷間圧延し、最終的にはO.7mm厚みで幅 1800mmコイルの冷延鋼板とした。鋼板品質については、冷間 圧延後の検査ラインで目視観察を行い、1コイル当たりに発生する 表面欠陥の発生個数を評価した。その結果、Ce単独添加、La単 独添加、La-Ce複合添加のいずれのコイルでも表面欠陥は発生 しなかった。また、冷延鋼板内の介在物を調査したところ、Се単 独添加、La単独添加、La-Ce複合添加のいずれにおいても、 直径 0.5 μ m から 3 0 μ m の微細酸化物が鋼板内に 1 1 0 0 0 個 / c m²~13000個/ c m²分散しており、その75質量%は、 La₂O₃単独、Ce₂O₃単独、La₂O₃とCe₂O₃の合計のいずれ も57質量%以上含有する球状または紡錘状酸化物であった。 実施例4:転炉での精錬と真空脱ガス装置での処理により炭素濃度 を0.005質量%とした300tの取鍋内溶鋼に予備脱酸Alを 150kg添加して5分間環流させ、溶存酸素濃度0.012質量 %の溶鋼とした。さらに、この溶鋼にTiを250kg添加して2 分間環流し、その後Ceを100kg、Laを100kg、また は 4 0 質量 % L a - 6 0 質量 % C e を 1 0 0 k g 、それぞれ別の取 鍋に添加し、Ti濃度を0.045質量%であって、Ceの濃度、

La濃度、La濃度とCe濃度の合計のそれぞれをO.O18質量 %にした溶鋼を溶製した。この溶鋼を連続鋳造法で厚み70mm、 幅1800mmの薄スラブに鋳造した。鋳造の際に使用したモール ドフラックスの粘性は5poiseであった。鋳造した鋳片は10 000mm長さに切断し、1コイル単位とした。鋳片表層20mm の範囲における介在物を調査したところ、Се単独添加、La単独 添加、La-Ce複合添加のいずれの鋳片でも、直径0.5μmか ら30μmの微細酸化物が鋳片内に12000個/cm²~140 00個/cm²分散しており、その80質量%はCe₂O₃単独、L a₂O₃単独、La₂O₃とCe₂O₃の合計のいずれも60質量%以上 含有する球状または紡錘状酸化物であった。このようにして得られ た薄スラブは、常法により熱間圧延、冷間圧延し、最終的には〇. 7 mm厚みで幅1800mmコイルの冷延鋼板とした。鋼板品質に ついては、冷間圧延後の検査ラインで目視観察を行い、1コイル当 たりに発生する表面欠陥の発生個数を評価した。その結果、Ce単 独添加、La単独添加、La-Ce複合添加のいずれのコイルでも 表面欠陥は発生しなかった。また、冷延鋼板内の介在物を調査した ところ、Ce単独添加、La単独添加、、La-Ce複合添加のい ずれにおいても直径0.5μmから30μmの微細酸化物が鋼板内 に12000個/cm²~14000個/cm²分散しており、その 80質量%はCe₂O₃単独、La₂O₃単独、La₂O₃とCe₂O₃の 合計のいずれも60質量%以上含有する球状または紡錘状酸化物で あった。

実施例5:転炉での精錬と真空脱ガス装置での処理により炭素濃度を0.001質量%とした300tの取鍋内溶鋼に予備脱酸Alを50kg添加して3分間環流させ、溶存酸素濃度0.038質量%の溶鋼とした。さらに、この溶鋼にTiを80kg添加して2分間

環流し、その後Ceを30kg、Laを30kg、または30質 量 L a - 7 0 質量% C e を 3 0 k g それぞれ別の取鍋に添加し、 T i 濃度をO. O 1 質量%であって、Ce 濃度、La 濃度、La 濃度 と C e 濃度の合計のそれぞれを 0.05質量%にした溶鋼を溶製 した。この溶鋼を鋳型内電磁攪拌を使用しながら連続鋳造し、厚み 250mm、幅1800mmのスラブに鋳造した。鋳造の際に使用 したモールドフラックスの粘性は8poiseであった。鋳造した 鋳片は8500mm長さに切断し、1コイル単位とした。鋳片表層 20mmの範囲における介在物を調査したところ、Ce単独添加、 La単独添加、La-Ce複合添加のいずれの鋳片でも、直径O. 5 μ m か ら 3 0 μ m の 微 細 酸 化 物 が 鋳 片 内 に 8 0 0 0 個 / c m² ~ 10000個/cm²分散しており、その75質量%はCe₂O₃単 独、La₂O₃単独、La₂O₃とCe₂O₃の合計のいずれも58質量 %以上含有する球状または紡錘状酸化物であった。このようにして 得られたスラブは、常法により熱間圧延、冷間圧延し、最終的には 0.7mm厚みで幅1800mmコイルの冷延鋼板とした。鋼板品 質については、冷間圧延後の検査ラインで目視観察を行い、1コイ ル当たりに発生する表面欠陥の発生個数を評価した。その結果、C e単独添加、La単独添加、La-Ce複合添加のいずれのコイル でも表面欠陥は発生しなかった。また、冷延鋼板内の介在物を調査 したところ、Се単独添加、La単独添加、La-Се複合添加の いずれも直径 0 . 5 μ m か ら 3 0 μ m の 微 細 酸 化 物 が 鋳 片 内 に 8 0 00個/cm²~1000個/cm²分散しており、その75質量 %はCe₂O₃単独、La₂O₃単独、La₂O₃とCe₂O₃の合計のい ずれも58質量%以上含有する球状または紡錘状酸化物であった。 比較例1:転炉での精錬と環流式真空脱ガス装置での処理により炭 素濃度を 0.003質量%とした取鍋内溶鋼を A 1 で脱酸し、 A 1

濃度 0.04 質量%、溶存酸素濃度 0.0002 質量%とした。この溶鋼を連続鋳造法で厚み 250 mm、幅 1800 mmのスラブに鋳造した。鋳造した鋳片は 8500 mm長さに切断し、1コイル単位とした。このようにして得られたスラブは、常法により熱間圧延、冷間圧延し、最終的には 0.7 mm厚みで幅 1800 mmコイルの冷延鋼板とした。鋳片品質については、冷間圧延後の検査ラインで目視観察を行い、1コイル当たりに発生する表面欠陥の発生個数を評価した。その結果、スラブ平均で 5個/コイルの表面欠陥が発生した。

比較例2:転炉での精錬と真空脱ガス装置での処理により炭素濃度 を 0 . 0 0 3 質量%とした取鍋内溶鋼を A 1 で脱酸し、 A 1 濃度 0 . 04質量%、溶存酸素濃度0.0002質量%とした。この溶鋼 を連続鋳造法で厚み250mm、幅1800mmのスラブに鋳造し た。鋳造した鋳片は8500mm長さに切断し、1コイル単位とし た。鋳片表層20mmの範囲における介在物を調査したところ、直 径0.5μmから30μmの微細酸化物は鋳片内に500個/cm 2しか存在しておらず、その98%はアルミナクラスターであった 。このようにして得られたスラブは、常法により熱間圧延、冷間圧 延し、最終的には0.7mm厚みで幅1800mmコイルの冷延鋼 板とした。鋼板品質については、冷間圧延後の検査ラインで目視観 察を行い、1コイル当たりに発生する表面欠陥の発生個数を評価し た。その結果、スラブ平均で5個/コイルの表面欠陥が発生した。 また、冷延鋼板内の介在物を調査したところ、直径 0 · 5 μ m から 30μmの微細酸化物は鋳片内に600個/cm²しか存在してお らず、その98質量%はアルミナクラスターであった。

産業上の利用可能性

以上に説明したように、本発明によると、溶鋼中の介在物を微細分散させることができるため、確実に表面疵を防止できる加工性、成形性に優れた低炭素薄鋼板を製造することが可能となる。

請 求 の 範 囲

- 1. 低炭素鋼板において、鋼板中に直径 0. 5 μ m から 3 0 μ m の微細酸化物が 1 0 0 0 個 / c m²以上、1 0 0 0 0 0 個 / c m²未満分散していることを特徴とする低炭素鋼板。
- 2. 低炭素鋼板において、鋼板中に存在する酸化物の60質量%以上が少なくともLa、Ceを含んでいることを特徴とする低炭素鋼板。
- 3. 低炭素鋼板において、鋼板中に存在する酸化物の60質量%以上が少なくともLa、Ceを含んだ球状または紡錘状酸化物であることを特徴とする低炭素鋼板。
- 4. 低炭素鋼板において、鋼板中に存在する酸化物の60質量%以上が少なくともLa、CeをLa₂О₃、Ce₂О₃として20質量%以上含有する酸化物であることを特徴とする低炭素鋼板。
- 5. 低炭素鋼板において、鋼板中に存在する酸化物の60質量%以上が、少なくともLa、CeをLa2〇3、Ce2〇3として20質量%以上含有する球状または紡錘状酸化物であることを特徴とする低炭素鋼板。
- 6. 低炭素鋼板において、鋼板中に直径 0. 5 μ m から 3 0 μ m の微細酸化物が 1 0 0 0 個 / c m²以上、1 0 0 0 0 0 個 / c m²未満分散し、且つその酸化物の 6 0 質量%以上が少なくともLa、Ce を含んでいることを特徴とする低炭素鋼板。
- 7. 低炭素鋼板において、鋼板中に直径 0.5μ mから 30μ mの微細酸化物が1000個 $/cm^2$ 以上、100000個 $/cm^2$ 未満分散し、且つその酸化物の60質量%以上が少なくともLa、Ce を含んだ球状または紡錘状酸化物であることを特徴とする低炭素鋼板。

- 10. 低炭素鋼鋳片において、鋳片の表面から20 m m までの表層内に直径0.5 μ m から30 μ m の微細酸化物が1000 個/ c m 2 以上、10000 個/ c m 2 未満分散していることを特徴とする低炭素鋼鋳片。
- 11. 低炭素鋼鋳片において、鋳片の表面から20mmまでの表層内に存在する酸化物の60質量%以上が少なくともLa、Ceを含んでいることを特徴とする低炭素鋼鋳片。
- 12. 低炭素鋼鋳片において、鋳片の表面から20mmまでの表層内に存在する酸化物の60質量%以上が少なくともLa、Ceを含んだ球状または紡錘状酸化物であることを特徴とする低炭素鋼鋳片。
- 13. 低炭素鋼鋳片において、鋳片の表面から20 m m までの表層内に存在する酸化物の60 質量%以上が少なくともLa、Ceを La_2O_3 、 Ce_2O_3 として20 質量%以上含有する酸化物であることを特徴とする低炭素鋼鋳片。
- 14. 低炭素鋼鋳片において、鋳片の表面から20mmまでの表層内に存在する酸化物の60質量%以上が少なくともLa、Ceを

La₂O₃、Ce₂O₃として20質量%以上含有する球状または紡錘状酸化物であることを特徴とする低炭素鋼鋳片。

- 15. 低炭素鋼鋳片において、鋳片の表面から20 mmまでの表層内に直径0.5 μ mから30 μ mの微細酸化物が1000個/ c m 2 以上、100000個/ c m 2 未満分散し、且つその酸化物の600質量%以上が少なくとも L a、C e を含んでいることを特徴とする低炭素鋼鋳片。
- 16. 低炭素鋼鋳片において、鋳片の表面から20mmまでの表層内に直径0.5μmから30μmの微細酸化物が1000個/сm²以上、100000個/сm²未満分散し、且つその酸化物の60質量%以上が少なくともしa、Ceを含んだ球状または紡錘状酸化物であることを特徴とする低炭素鋼鋳片。
- 17. 低炭素鋼鋳片において、鋳片の表面から20 m m までの表層内に直径0.5 μ m から30 μ m の微細酸化物が1000 個/ c m 2 以上、10000 個/ c m 2 未満分散し、且つその酸化物の60 の質量%以上が少なくとも L a、C e を L a $_2$ O $_3$ 、C e $_2$ O $_3$ として20 質量%以上含有する酸化物であることを特徴とする低炭素鋼鋳片。
- 18. 低炭素鋼鋳片において、鋳片の表面から20 m m までの表層内に直径0.5 μ m から30 μ m の微細酸化物が1000 個/ c m 2 以上、10000 個/ c m 2 未満分散し、且つその酸化物の60 の質量%以上が少なくとも L a、CeをLa $_2$ O $_3$ 、Ce $_2$ O $_3$ として20 質量%以上含有する球状または紡錘状酸化物であることを特徴とする低炭素鋼鋳片。
- 19. 溶鋼の炭素濃度を 0. 01質量%以下まで脱炭した後、該溶鋼に少なくとも La、Ceを添加し、溶鋼中の溶存酸素濃度を 0. 001質量%以上、 0. 02質量%以下に調整した溶鋼を鋳造す

ることを特徴とする低炭素鋼鋳片の製造方法。

20. 溶鋼の炭素濃度を0.01質量%以下まで脱炭した後、該溶鋼にTiと、少なくともLa、Ceを添加した溶鋼を鋳造することを特徴とする低炭素鋼鋳片の製造方法。

21. 溶鋼の炭素濃度を0.01質量%以下まで脱炭した後、該溶鋼にA1を添加して予備脱酸処理を行い、溶鋼中の溶存酸素濃度を0.01質量%以上0.04質量%以下とし、次いでTiと、少なくともLa、Ceを添加した溶鋼を鋳造することを特徴とする低炭素鋼鋳片の製造方法。

22. 溶鋼の炭素濃度を0.01質量%以下まで脱炭した後、該溶鋼にA1を添加し3分以上攪拌して予備脱酸処理を行い、溶鋼中の溶存酸素濃度を0.01質量%以上0.04質量%以下とし、次いでTiを0.003質量%以上0.4質量%以下と、少なくともしa、Ceを0.001質量%以上0.03質量%以下添加した溶鋼を鋳造することを特徴とする低炭素鋼鋳片の製造方法。

23. 真空脱ガス装置を用いて溶鋼の炭素濃度を0. 01質量%以下まで脱炭した後、該溶鋼に少なくともLa、Ceを添加し、溶鋼中の溶存酸素濃度を0. 001質量%以上、0. 02質量%以下に調整した溶鋼を鋳造することを特徴とする低炭素鋼鋳片の製造方法。

24. 真空脱ガス装置を用いて溶鋼の炭素濃度を 0. 01質量%以下まで脱炭した後、該溶鋼に Tiと、少なくとも La、 Ce を添加した溶鋼を鋳造することを特徴とする低炭素鋼鋳片の製造方法。

25. 真空脱ガス装置を用いて溶鋼の炭素濃度を0. 01質量%以下まで脱炭した後、該溶鋼にAlを添加して予備脱酸処理を行い、溶鋼中の溶存酸素濃度を0. 01質量%以上0. 04質量%以下とし、次いでTiと、少なくともLa、Ceを添加した溶鋼を鋳造

することを特徴とする低炭素鋼鋳片の製造方法。

26. 真空脱ガス装置を用いて溶鋼の炭素濃度を0.01質量%以下まで脱炭した後、該溶鋼にA1を添加し3分以上攪拌して予備脱酸処理を行い、溶鋼中の溶存酸素濃度を0.01質量%以上0.04質量%以下とし、次いでTiを0.003質量%以上0.4質量%以下と、少なくともLa、Ceを0.001質量%以上0.03質量%以下添加した溶鋼を鋳造することを特徴とする低炭素鋼鋳片の製造方法。

- 27.溶鋼を鋳造するに際し、電磁撹拌機能を有する鋳型を用いて鋳造することを特徴とする請求の範囲第19項~第26項のいずれか1項に記載の低炭素鋼鋳片の製造方法。
- 28.溶鋼を鋳造するに際し、1300℃における粘性が4poise以上のモールドフラックスを用いて鋳造することを特徴とする請求の範囲第19項~第26項のいずれか1項に記載の低炭素鋼鋳片の製造方法。
- 29.溶鋼を鋳造するに際し、電磁撹拌機能を有する鋳型で、1 300℃における粘性が4poise以上のモールドフラックスを 用いて鋳造することを特徴とする請求の範囲第19項~第26項の いずれか1項に記載の低炭素鋼鋳片の製造方法。
- 30. 溶鋼を鋳造するに際し、連続鋳造により鋳造することを特徴とする請求の範囲第19項~第26項のいずれか1項に記載の低炭素鋼鋳片の製造方法。
- 31. 溶鋼を鋳造するに際し、電磁撹拌機能を有する鋳型を用いて連続鋳造により鋳造することを特徴とする請求の範囲第19項~第26項のいずれか1項に記載の低炭素鋼鋳片の製造方法。
- 32.溶鋼を鋳造するに際し、1300℃における粘性が4po ise以上のモールドフラックスを用いて連続鋳造により鋳造する

ことを特徴とする請求の範囲第19項~第26項のいずれか1項に記載の低炭素鋼鋳片の製造方法。

33. 溶鋼を鋳造するに際し、電磁撹拌機能を有する鋳型で、1 300℃における粘性が4poise以上のモールドフラックスを 用いて連続鋳造により鋳造することを特徴とする請求の範囲第19 項~第26項のいずれか1項に記載の低炭素鋼鋳片の製造方法。

International application No.
PCT/JP02/06598

	C17 C21C7/00, 7/06				
Inc.c1 621677007 7700					
According to	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
	S SEARCHED				
Int.	Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C21C7/00, 7/06				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields sea Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2			1994-2002		
Electronic d	ata base consulted during the international search (nam	e of data base and, where practicable, sear	rch terms used)		
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Х	JP 3-104844 A (Nippon Steel 01 May, 1991 (01.05.91),	Corp.),	1,10		
	Page 1, left column, lines 6 (Family: none)	to 18			
X	JP 2001-49326 A (Nippon Stee 20 February, 2001 (20.02.01), Tables 1, 2 (Family: none)	-	1,10		
X	JP 2000-96182 A (Nippon Stee 04 April, 2000 (04.04.00), Column 1, lines 12 to 22; tak (Family: none)		1,10		
× Furth	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
"A" docum	categories of cited documents: ent defining the general state of the art which is not	"T" later document published after the interpriority date and not in conflict with the	he application but cited to		
"E" earlier	cred to be of particular relevance document but published on or after the international filing	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered.			
-	ent which may throw doubts on priority claim(s) or which is establish the publication date of another citation or other	step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the	e		
special	reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	considered to involve an inventive ste combined with one or more other such	p when the document is documents, such		
means "P" document published prior to the international filing date but later "&" document member of the					
Date of the actual completion of the international search 27 September, 2002 (27.09.02)		Date of mailing of the international sear 15 October, 2002 (1			
		Authorized officer			
Japanese Patent Office					
Facsimile No.		Telephone No.			

International application No.
PCT/JP02/06598

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
X	JP 4-314844 A (Nippon Steel Corp.),	1,10	
v	06 November, 1992 (06.11.92),	2-9,	
Y	Column 1, lines 2 to 9; table 2 (Family: none)	11-18	
Y	JP 4-30944 A (Nippon Steel Corp.),	2-9,	
1	02 November, 1992 (02.11.92),	11-18	
	Column 1, lines 1 to 10; table 2		
	(Family: none)		
A	JP 1-172508 A (Kawasaki Steel Corp.),	2-9,	
	07 July, 1989 (07.07.89), (Family: none)	11-33	
A	JP 3-287711 A (Nippon Steel Corp.), 18 December, 1991 (18.12.91),	2-9, 11-33	
	(Family: none)	11 33	
A	The Iron and Steel Institute of Japan, "Waga Kuni ni	27,30,31	
**	okeru Hagane no Renzoku Chuzo Gijutsushi",	, ,	
	30 November, 1996 (30.11.96),		
	Page 286 to 287		
A	WO 00/33992 A (Shinagawa Refractories Co., Ltd.),	28,29,32,33	
	15 June, 2000 (15.06.00), & AU 1416000 A & BR 9907636 A		
İ			
İ			
1			
ĺ		•	

International application No.

PCT/JP02/06598

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)
This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:
1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows: 1. The matter common to claims 1 to 33 is only one matter that "a low carbon steel having an oxide present therein". It is clear that this matter "a low carbon steel having an oxide present therein" is described in Document 1 and therefore is not novel. Accordingly, the matter "a low carbon steel having an oxide present therein" is fallen within the scope of the prior art. As a result, this common matter is not a special technical feature in the meaning of the second sentence of PCT Rule 13.2, and there is no technical relationship among all the claims involving a special technical feature. (continued to extra sheet) 1. X As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims. 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee. 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. No protest accompanied the payment of additional search fees.

International application No.

PCT/JP02/06598

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

In the following, common matters for respective claims are examined.

2. Claims 1 to 9

- 2-1. Claims 2 to 9 of the claims 1 to 9 have a common matter that "60 mass % or more of oxide particles contain at least one of La and Ce", which is a special technical feature.
- 2-2. Claim 1 and claims 2 to 9 have no other common matters than "a low carbon steel having an oxide present therein" and therefore there is no technical relationship among these groups of claims involving a special technical feature as is described in the above item 1.
 - 3. Claims 10 to 18
- 3-1. Claims 11 to 18 of the claims 10 to 18 have a common matter that "60 mass % or more of oxide particles contain at least one of La and Ce", which is a special technical feature.
- 3-2. Claim 10 and claims 11 to 18 have no other common matters than "a low carbon steel having an oxide present therein" and therefore there is no technical relationship among these groups of claims involving a special technical feature as is described in the above item 1.
 - 4. Claims 19 to 26
- 4-1. The matter common to claims 19 to 26 is only one matter that "decarbonizing a raw molten steel to a carbon content of 0.01 mass % or less, and thereafter adding at least one of La and Ce to the resultant molten steel".
- It is clear that this matter "decarbonizing a raw molten steel to a carbon content of 0.01 mass % or less, and thereafter adding at least one of La and Ce to the resultant molten steel" is described in Document 2 and therefore is not novel.
- 4-2. Claims 20 to 22 and 24 to 26 of the claims 19 to 26 have a common matter that "adding Ti to a molten steel", which is a special technical feature.
- 4-3. Claims 19 and 23 have a common matter that "adjusting a dissolved oxygen concentration of a molten steel to 0.001 to 0.002 mass %", which is a special technical feature.
- 5. Claims 27 to 33 are defined by referring to any one of claims 19 to 26, and claims 19 and 23 have a common matter that "adjusting a dissolved oxygen concentration of a molten steel to 0.001 to 0.002 mass %" and claims 20 to 22 and 24 to 26 have a common matter that "adding Ti to a molten steel". Therefore, claims 27 to 33 have the technical relationship with each of two inventions classified into claims 19 and 23 and claims 20 to 22 and 24 to 26.
 - 6. Accordingly, the claims describe 6 inventions.

Document 1: JP 3-104844 A (Nippon Steel Corporation), 1991. 05. 01, Scope of claims

Document 2: JP 63-176417 A (Kawasaki Steel Corporation), 1988. 07. 20, Scope of claims

国際調査報告

発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Α.

Int. Cl' C21C7/00, 7/06

調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C21C7/00, 7/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献ター及が一切の俗部が則定士をしたは、その則定士を俗形の主子	関連する
カノコッーネ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP 3-104844 A (新日本製鐵株式会社) 1991. 0 5.01、第1頁左欄6~18行(ファミリーなし)	1, 10
X	JP 2001-49326 A(新日本製鐵株式会社) 200 1.02.20、表1、表2(ファミリーなし)	1,10
X	JP 2000-96182 A (新日本製鐵株式会社) 200 0.04.04、第1欄第12~22行、表1 (ファミリーなし)	1, 10
	•	

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 ・以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「〇」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

15.10.02 国際調査報告の発送日 国際調査を完了した日 27. 09. 02 国際調査機関の名称及びあて先 特許庁審査官(権限のある職員) 4 K 8 3 1 5 日本国特許庁(ISA/JP) 木村 孔一 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3 4 2 5

C(続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 4-314844 A (新日本製鐵株式会社) 1992.1 1.06、第1欄第2~9行、表2 (ファミリーなし)	1, 10
Y		2-9, 11-18
Y	JP 4-309444 A (新日本製鐵株式会社) 1992.1 1.02、第1欄2~10行、表2 (ファミリーなし)	2-9, 11-18
A	JP 1-172508 A (川崎製鉄株式会社) 1989.07.07 (ファミリーなし)	2-9, $11-33$
A	JP 3-287711 A (新日本製鐵株式会社) 1991.1 2.18 (ファミリーなし)	2-9, $11-33$
A	社団法人日本鉄鋼協会「わが国における鋼の連続鋳造技術史」、1996.11.30、第286-287頁	27、30、 31
A	WO 00/33992 A (品川白煉瓦株式会社) 2000.06.15 & AU 1416000 A & BR 9907636 A	28, 29, 32, 33
	•	

第1欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)
法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。
1. □
2. □ 請求の範囲 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしてい
ない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. □ 請求の範囲は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に 従って記載されていない。
第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)
次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
1. 請求の範囲1-33に共通の事項は、「低炭素鋼において酸化物が存在すること」のみである。しかし、この「低炭素鋼において酸化物が存在すること」は文献1に記載されており、新規でないことが明らかである。そうすると、「低炭素鋼において酸化物が存在すること」は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通の事項は特別な技術的特徴ではなく、請求項全ての間に特別な技術的特徴を含む技術的関係は存在しない。 さらに、各請求項に関し、共通の事項についてさらに検討する。
2. 請求項1-9について 2-1. 請求項1-9のうち、2-9については、「酸化物の60質量%以上が少なくともLa、Ceを 含んでいること」なる共通の事項を有し、斯かる事項が特別な技術的特徴となる。
1. X 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求 の範囲について作成した。
2. □ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追 加調査手数料の納付を求めなかった。
3.
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。
追加調査手数料の異議の申立てに関する注意 区 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。

(第Ⅱ欄の続き)

- 2-2. 請求項1と2-9については、「低炭素鋼板において酸化物が存在すること」以外の共通の事項はなく、上記1. で述べたように特別な技術的特徴を含む技術的関係は存在しない。
- 3. 請求項10-18について
- 3-1. 請求項10-18のうち、11-18については、「酸化物の60質量%以上が少なくともLa、Ceを含んでいること」なる共通の事項を有し、斯かる事項が特別な技術的特徴となる。
- 3-2. 請求項10と11-18については、「低炭素鋼片において酸化物が存在すること」以外の共通の事項はなく、上記1. で述べたように特別な技術的特徴を含む技術的関係は存在しない。
- 4. 請求項19-26について
- 4-1. 請求項19-26に共通の事項は、「溶鋼の濃度を0.01質量%以下まで脱炭した後、該溶鋼に少なくともLa、Ceを添加すること」のみである。
- しかし、この「溶鋼の濃度を0.01質量%以下まで脱炭した後、該溶鋼に少なくともLa、Ceを添加すること」は文献2に記載されており、新規でないことが明らかである。
- 4-2. 請求項19-26のうち、20-22及び24-26については、「溶鋼にTiを添加すること」なる共通の事項を有し、斯かる事項が特別な技術的特徴となる。
- 4-3. 請求項19及び23は、「溶鋼中の溶存酸素濃度を0.001質量%以上、0.002質量%」なる共通の事項を有し、斯かる事項が特別な技術的特徴となる。
- 5. 請求項27-33は、19-26のいずれか1項を引用しているところ、請求項19と23は「溶鋼中の溶存酸素濃度を0.001質量%以上、0.002質量%以下」なる共通事項を有し、請求項20-22と24-26は「溶鋼にTiを添加すること」なる共通事項を有しているから、請求項27-33は19と23、20-22と24-26に区分される2の発明のそれぞれと技術的な関連を有している。6. そうすると、請求項には6の発明が記載されている。

文献1: JP 3-104844 A (新日本製鐵株式会社), 1991.05.01, 特許請求の範囲 文献2: JP 63-176417 A (川崎製鉄株式会社), 1988.07.20, 特許請求の範囲